

10/070507

Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2004

REC'D 10 SEP 2001

PCT/JP 01/06375

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.07.01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 7月25日

出願番号

Application Number:

特願2000-224076

出願人

Applicant(s):

三井化学株式会社

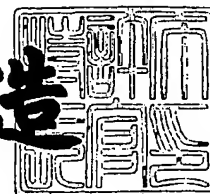
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3074749

【書類名】 特許願

【整理番号】 C02183-010

【提出日】 平成12年 7月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 白 田 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 川 崎 雅 昭

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菊 地 義 治

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 有 野 恭 巨

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸3番地 三井化学株式会社内

【氏名】 永 井 三津子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 坂 口 博 英

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

【氏名】 菅 原 正 紀

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

会社内
【氏名】 岸 正 夫
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式
会社内
【氏名】 上 野 薫
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式
会社内
【氏名】 阿 部 孝 司
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区笠間町 1 1 9 0 番地 三井化学株式
会社内
【氏名】 関 根 道 夫
【特許出願人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴 木 俊 一 郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100103218
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014535
【納付金額】 21,000円

特2000-224076

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プールの可否】 要

【書類名】 明細書

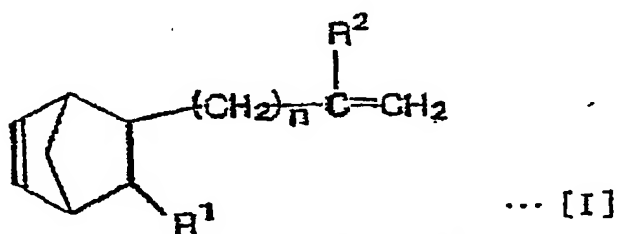
【発明の名称】 硬化性組成物およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)、

【化 1】

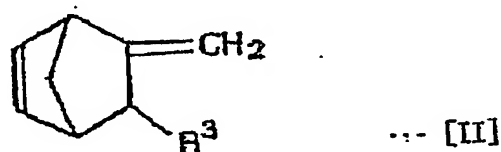


【式中、 n は 0 ないし 10 の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数 1～5 のアルキル基である】、

【化 2】



【式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である】、

【化 3】



【式中、 R は、炭素原子数 1～12 の 1 価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、
およびアミノ基置換シラン系化合物(X)
を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

(a) 前記加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、

(b) 分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)分子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物(B)、並びに

前記アミノ基置換シラン系化合物(X)としての

(c) 2個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(C)、および

(d) 3個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(D)

を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

(a) 下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化4】



[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、ア

ミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である。】 および

アミノ基置換シラン系化合物 (X)

を含有することを特徴とする硬化性組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 4】

(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(b) 分子内に 1 個のシラノール基を有する化合物および (または) 分子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に 1 個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物 (B)、並びに

前記アミノ基置換シラン系化合物 (X) としての

(c) 2 個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (C)、および

(d) 3 個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (D)

を含有することを特徴とする請求項 3 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記電気・電子部品の用途が、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着剤；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記シーリング材が、冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロンまたは漏電ブレーカー用のシール材として用いられることを特徴とする請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記ポッティング材が、トランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために用いられることを特徴とする請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記コーティング材が、高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド IC の回路素子；HIC；電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤーのパッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために用いられることを特徴とする請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記接着剤が、ブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために用いられることを特徴とする請求項 5 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

前記輸送機の用途が、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途であることを特徴とする請求項 3 または 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記自動車の用途が、自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルター用のシーリング材；イグナイタ HIC もしくは自動車用ハイブリッド IC 用のポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラスもしくはエンジンコントロール基板用のコーティング材；またはオイルパンのガスケット、タイミングベルトカバーのガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシールもしくはミラー用の接着剤であることを特徴とする請求項 10 に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

前記船舶の用途が、配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；または電線もしくはガラス用の接着剤であることを特徴とする請求項 10

に記載の硬化性組成物。

【請求項13】

前記土木・建築の用途が、商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケースにおける内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートに用いられることを特徴とする請求項3または4に記載の硬化性組成物。

【請求項14】

前記医療の用途が、医薬用ゴム栓、シリンジガスケットもしくは減圧血管用ゴム栓用のシール材料であることを特徴とする請求項3または4に記載の硬化性組成物。

【請求項15】

前記レジャーの用途が、スイミングキャップ、ダイビングマスクもしくは耳栓用のスイミング部材；またはスポーツシューズもしくは野球グローブ用のゲル緩衝部材であることを特徴とする請求項3または4に記載の硬化性組成物。

【請求項16】

(a) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化5】



〔式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であ

り、

a は 0、1 または 2 の整数である。]、および
アミノ基置換シラン系化合物 (X)

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材。

【請求項 17】

(a) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化 6】



[式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X は、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である。]、および
アミノ基置換シラン系化合物 (X)

を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材。

【請求項 18】

(a) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化 7】



[式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X は、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、ア

ミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である。]、および
アミノ基置換シラン系化合物 (X)

を含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材。

【請求項 19】

(a) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に實質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【化 8】



【式中、R は、炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価炭化水素基であり、

X は、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

a は 0、1 または 2 の整数である。]、および
アミノ基置換シラン系化合物 (X)

を含有してなる硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、硬化性組成物およびその用途に関し、特にケイ素原子に結合した水酸基および（または）加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有する α-オレフィン系共重合体ゴムを含有する硬化性組成物に関する。

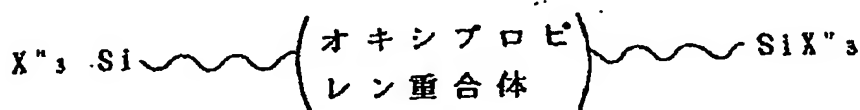
【0002】

【従来の技術】

ケイ素原子に結合した水酸基および（または）加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基（以下、反応性ケイ素基ともいう）を有するオキシアルキレン系重合体は、特開昭52-73998号公報などに開示されており、その代表的な例は一般式：

【0003】

【化9】



【0004】

（式中、 X'' はメトキシ基などの加水分解性基）で表わされる重合体である。反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体は、室温硬化性シリコンゴムのように室温で空気中の湿気などの作用で重合体間にシロキサン結合（ $Si-O-Si$ ）を形成することによって硬化し、ゴム状硬化物を与える。この硬化物は優れた伸び特性、強度、接着性などを有するため、シーラント、接着剤などの用途に使用されている。

【0005】

シーラントなどに用いられるゴム状硬化物には種々の特性が要求されるが、引張特性や被着体に対する接着性は重要な特性である。引貼特性とはモジュラス、伸び、破断強度などの特性であるが、ゴムの特徴である低いモジュラスと高伸びを要求される場合が多い。また接着性とは被着体に対する接着強度や接着強度の耐候性などの特性であるが、大きい接着強度と大きい接着強度の耐候性が要求される。とくに建築用シーラントとして用いられる場合には、ガラスなどの透明材料に用いられることが多く、接着強度の耐候性、とくに光照射時の耐候性は重要な性質である。

【0006】

低いモジュラスの硬化物を与える反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体を含有する組成物として、特開昭61-34066号公報に開示されているように、該重合体と分子内に1個のシラノール基を有する化合物および（または）分

子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に 1 個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物（以下、1 価シラノール系化合物ともいう）からなる組成物が提案されている。

【0007】

また反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体の硬化物の接着性を向上させるため、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) や γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$) のような加水分解性基が結合しているケイ素原子とアミノ基を有する化合物を用いることが、特開昭57-182350号公報に提案されている。

【0008】

しかしながら、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランのような 3 個の加水分解性基が結合しているケイ素原子を有する化合物を用いた組成物は、その硬化物のモジュラスが高くなり、1 価シラノール系化合物の効果を低下させてしまうという欠点がある。また γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランのような 2 個の加水分解性基が結合しているケイ素原子を有する化合物を用いた組成物は、その硬化物のモジュラスを高くすることは比較的少ないが、接着強度の耐候性が不足しているという欠点がある。

【0009】

さらに、特開平 2-117955 号公報には、反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体と 1 価のシラノール系化合物とからなる組成物に、2 個の加水分解性基が結合しているケイ素原子とアミノ基を有する化合物および少量の 3 個の加水分解性基が結合しているケイ素原子とアミノ基を有する化合物を添加した硬化性組成物がモジュラス特性、被着体に対する接着強度および接着強度の耐候性が改善されたものとして提案されている。しかしながら、得られる硬化物の耐候性は十分なものではなく、改善の余地の残るものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、硬化速度が早くかつ、耐候性に優れた硬化物を与える、接着剤やシーリング材等として好適に用いられ得る硬化性組成物を提供することを課

題する。

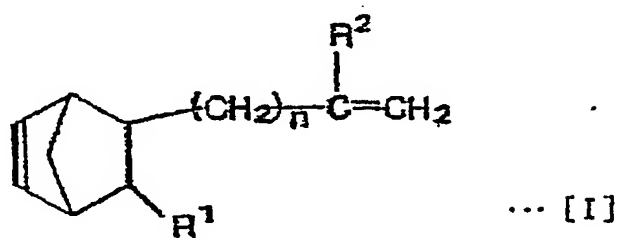
【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明は、(a) 非共役ポリエンである下記一般式 [I] または [II] で表わされる少なくとも一種の末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)、

【0012】

【化10】



【0013】

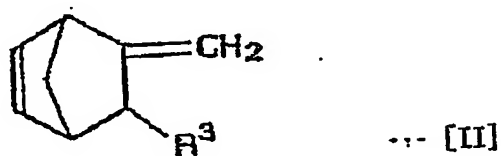
[式中、nは0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基であり、

R^2 は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基である]、

【0014】

【化11】



【0015】

[式中、 R^3 は水素原子または炭素原子数1～10のアルキル基である]、

【0016】

【化 12】



【式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。】、および
アミノ基置換シラン系化合物(X)
を含有することを特徴とする硬化性組成物である。

【0018】

本発明の硬化性組成物は、(a) 上記シリル基含有エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)、

(b) 分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)分子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物(B)、並びに、

上記アミノ基置換シラン系化合物(X)としての

(c) 2個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(C)および

(d) 3個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(D)

を含有することを特徴とするものであることが好ましい。

【0019】

上記課題を解決する本発明はさらに、(a) 下記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【0020】

【化13】



【0021】

[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、および

アミノ基置換シラン系化合物(X)

を含有してなる硬化性組成物であって、

電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途に用いられることを特徴とする硬化性組成物である。

【0022】

この硬化性組成物としても、(a)上記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(b)分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)分子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物(B)、並びに

上記アミノ基置換シラン系化合物(X)としての

(c)2個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(C)および

(d)3個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(D)

を含有するものであることが望ましい。

【0023】

上記課題を解決する本発明はさらに、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、およびアミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

上記課題を解決する本発明はまた、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、およびアミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材である。

【0024】

上記課題を解決する本発明はさらに、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、およびアミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材である。

上記課題を解決する本発明はさらに、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、およびアミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施形態に基づき詳細に説明する。

[シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン

ランダム共重合体ゴム (A)]

本発明で用いられるシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A) は、下記一般式 [III] で表わされる加水分解性シリル基を含有しており、特定のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) に、特定のケイ素化合物をヒドロシリレーション反応 (ヒドロシリル化反応) させることなどにより得ることができる。

【0026】

【化14】



【0027】

一般式 [III] において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0028】

また、Xは、ハイドライド基（-H）、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基（-CONH₂）、酸アミド基、アミノオキシ基（-O・NH₂）、チオアルコキシ基、またはアミノ基（-NH₂）である。

ハロゲン基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、酸アミド基およびチオアルコキシ基の具体例は、後述する一般式 [IV] 中のXにおけるこれらの基の具体例と同じ基が挙げられる。

【0029】

aは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

エチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A₀)

本発明で用いられるエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A₀)は、エチレンと、炭素原子数3～20のα-オレフィンと、非共役ポリエンとのランダム共重合体である。

【0030】

このような炭素原子数3～20のα-オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラ

デセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンなどが挙げられる。中でも、炭素原子数3~10の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが好ましく用いられる。

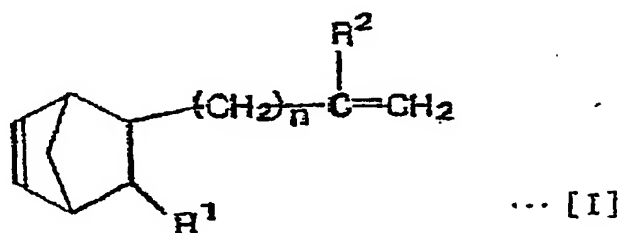
【0031】

これらの α -オレフィン、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で用いられる非共役ポリエンは、下記の一般式【I】または【II】で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物である。

【0032】

【化15】



【0033】

一般式【I】において、 n は0ないし10の整数であり、

R^1 は水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり、

R^1 の炭素原子数1~10のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 t -ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

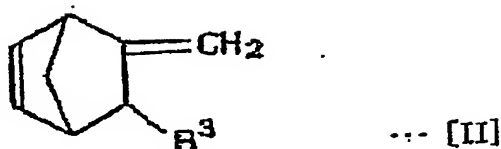
【0034】

R^2 水素原子または炭素原子数1~5のアルキル基である。

R^2 の炭素原子数1~5のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 の具体例のうち、炭素原子数1~5のアルキル基が挙げられる。

【0035】

【化16】



【0036】

一般式 [II] において、 R^3 水素原子または炭素原子数 1～10 のアルキル基である。

R^3 のアルキル基の具体例としては、上記 R^1 のアルキル基の具体例と同じアルキル基を挙げることができる。

上記一般式 [I] または [II] で表わされるノルボルネン化合物としては、具体的には、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(2,3-ジメチル-3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(3,4-ジメチル-4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(1,2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(1,2,3-トリメチル-4-ペンテニル)-2- ノルボルネンなど挙げられる。このなかでも、5-ビニル-2- ノルボルネン、5-メチレン-2- ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2- ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2- ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2- ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2- ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2- ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2- ノルボルネンが好ましい。これらのノルボルネン化合物は、単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いるこ

とができる。

【0037】

上記ノルボルネン化合物例えば5-ビニル-2-ノルボルネンの他に、本発明の目的とする物性を損なわない範囲で、以下に示す非共役ポリエンを併用することもできる。

このような非共役ポリエンとしては、具体的には、1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン等のトリエンなどが挙げられる。

【0038】

上記のような諸成分からなるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、以下のような特性を有している。

(i) エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比 (エチレン/ α -オレフィン)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、(a) エチレンで導かれる単位と (b) 炭素原子数3~20の α -オレフィン (以下単に α -オレフィンということがある) から導かれる単位とを、40/60~95/5、好ましくは50/50~90/10、さらに好ましくは55/45~85/15、特に好ましくは60/40~80/20のモル比 [(a)/(b)] で含有している。

【0039】

このモル比が上記範囲内にあると、耐熱老化性、強度特性およびゴム弾性に優

れるとともに、耐寒性および加工性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

(ii) ヨウ素価

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) のヨウ素価は、0.5~50 (g/100g)、好ましくは0.8~40 (g/100g)、さらに好ましくは1~30 (g/100g)、特に好ましくは1.5~25 (g/100g) である。

【0040】

このヨウ素価が上記範囲内にあると、加水分解性シリル基を目的とする含有量に調整でき、耐圧縮永久歪み性に優れるとともに、耐環境劣化性 (= 耐熱老化性) に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。ヨウ素価が50を超えると、コスト的に不利になるので好ましくない。

(iii) 極限粘度

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) の135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.001~2 dl/g、好ましくは0.01~2 dl/g、より好ましくは0.05~1 dl/g、さらに好ましくは0.05~0.7 dl/g、特に好ましくは0.1~0.5 dl/g であることが望ましい。

【0041】

この極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあると、強度特性および耐圧縮永久歪み性に優れた架橋ゴム成形体を提供できる、流動性に優れたゴム組成物が得られる。

(iv) 分子量分布 (M_w/M_n)

エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) のGPCにより測定した分子量分布 (M_w/M_n) は、3~100、好ましくは3.3~75、さらに好ましくは3.5~50である。

【0042】

この分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあると、加工性に優れるとともに、強度特性に優れた架橋ゴム成形体を提供できるゴム組成物が得られる。

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) は、下記化合物 (H) および (I) を主成分として含有する触媒

の存在下に、重合温度 $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、特に $30 \sim 59^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力 $4 \sim 12 \text{ kgf/cm}^2$ 、特に $5 \sim 8 \text{ kgf/cm}^2$ 、非共役ポリエンとエチレンとの供給量のモル比（非共役ポリエン／エチレン） $0.01 \sim 0.2$ の条件で、エチレンと、炭素原子数 $3 \sim 20$ の α -オレフィンと、上記一般式 [I] または [II] で表わされる末端ビニル基含有ノルボルネン化合物とをランダム共重合することにより得られる。共重合は、炭化水素媒体中に行なうのが好ましい。

(H) $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、n は 0 または $1 \sim 3$ の整数である) で表わされる可溶性バナジウム化合物、または VX_4 (X はハロゲン原子である) で表わされるバナジウム化合物。

【0043】

上記可溶性バナジウム化合物 (H) は、重合反応系の炭化水素媒体に可溶性の成分であり、具体的には、一般式 $\text{VO}(\text{OR})_a\text{X}_b$ または $\text{V}(\text{OR})_c\text{X}_d$ (式中、R は炭化水素基であり、 $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a + b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c + d \leq 4$) で表わされるバナジウム化合物、あるいはこれらの電子供与体付加物を代表例として挙げるができる。

【0044】

より具体的には、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 VOBr_3 、 VCl_4 、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VCl}_3 \cdot 2\text{OC}_6\text{H}_{12}\text{OH}$ などを例示することができる。

(I) $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$ (R' は炭化水素基であり、X' はハロゲン原子であり、m は $1 \sim 3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物。

【0045】

上記有機アルミニウム化合物 (I) としては、具体的には、

トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシド等のアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^1_{0.5}Al(OR^1)_{0.5}$ などで表わされる平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリド等のジアルキルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリド等のアルキルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0046】

本発明において、上記化合物(H)のうち、 $VOCl_3$ で表わされる可溶性バナジウム化合物と、上記化合物(I)のうち、 $Al(OC_2H_5)_2Cl/Al_2(OC_2H_5)_3Cl_3$ のブレンド物(ブレンド比は1/5以上)を触媒成分として使用すると、ソックスレー抽出(溶媒：沸騰キシレン、抽出時間：3時間、メッシュ：325)後の不溶解分が1%以下であるエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A_0)が得られるので好ましい。

【0047】

また、上記共重合の際に使用する触媒として、いわゆるメタロセン触媒例えば特開平9-40586号公報に記載されているメタロセン触媒を用いても差し支えない。

ケイ素化合物

本発明で用いられるケイ素化合物は、下記一般式 [IV] で表わされる。

【0048】

【化17】



【0049】

一般式 [IV] において、Rは、非置換または置換の炭素原子数1～12の1価炭化水素基、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さない1価炭化水素基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、これらの炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子などで置換した基が挙げられる。

【0050】

また、Xは、ハイドライド基（-H）、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基（-CONH₂）、酸アミド基、アミノオキシ基（-O・NH₂）、チオアルコキシ基、またはアミノ基（-NH₂）である。

ハロゲン基としては、例えば、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0051】

アルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プロポキシブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

アシルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。

【0052】

ケトキシメート基としては、例えば、アセトキシメート基、ジメチルケトキシメート基、ジエチルケトキシメート、シクロヘキシルケトキシメート基などが挙げられる。

アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジプロピルアミド基、ジブチルアミド基、ジフェニルアミド基などが挙げられる。

【0053】

酸アミド基としては、例えば、カルボン酸アミド基、マレイン酸アミド基、アクリル酸アミド基、イタコン酸アミド基などが挙げられる。

チオアルコキシ基としては、例えば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオイソプロポキシ基、sec-チオブトキシ基、tert-チオブトキシ基、チオベンチルオキシ基、チオヘキシルオキシ基、チオフェノキシ基などが挙げられる。

【0054】

アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

これらの中では、アルコキシ基、特に炭素原子数1～4のアルコキシ基が好ましい。

上記一般式【IV】におけるaは0、1または2の整数であり、好ましくは0または1である。

【0055】

上記一般式【IV】で表わされるケイ素化合物としては、具体的には、

トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、エチルジクロロシラン、ジエチルクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジフェニルクロロシラン等のハロゲン化シラン類；

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、エチルジメトキシシラン、ブチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン等のアルコキシシラン類；

トリアセトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシ

ラン等のアシロキシシラン類；

トリス（アセトキシメート）シラン、ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシラン等のケトキシメートシラン類；

アミノキシシラン、トリアミノキシシラン等のアミノオキシシラン類；

メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等のアミノシラン類などが挙げられる。これらの中では、特にアルコキシシラン類が望ましい。

【0056】

上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物は、上記エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) 中の二重結合 1 モル当たり、0.01～5 モル、好ましくは 0.05～3 モルとすることが好ましい。

ハイドロシリレーション反応は、遷移金属錯体の触媒を使用して行なう。

このような触媒としては、たとえば白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれる VIII 族遷移金属錯体化合物が有効に使用される。これらの中では、特に塩化白金酸、白金オレフィン錯体のような白金系触媒が好ましい。この場合、触媒の使用量は触媒量であるが、好ましくは反応物（エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) に対して、金属単位として 0.1～10000 ppm、好ましくは 1～1000 ppm、特に好ましくは 20～200 ppm である。このハイドロシリレーション反応の好適な温度は 30～180℃、好ましくは 60～150℃ である。また、このハイドロシリレーション反応は、必要に応じて加圧下で行なうことができる。反応時間は 10 秒～10 時間程度である。

【0057】

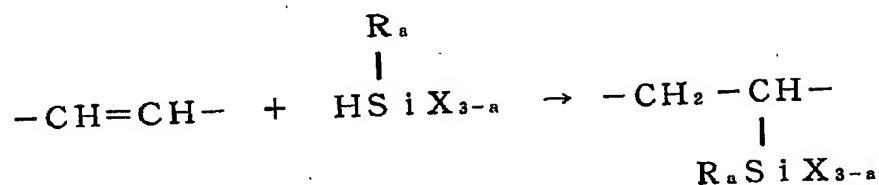
なお、この反応では、溶剤は使用してもしなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類のような不活性溶剤が好ましい。

本発明においては、上記ハイドロシリレーション反応により、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A_0) 中の二重結合に、上記一般式 [IV] で表わされるケイ素化合物の SiH 基が付加した、下記のような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共

重合体ゴム (A) が得られる。

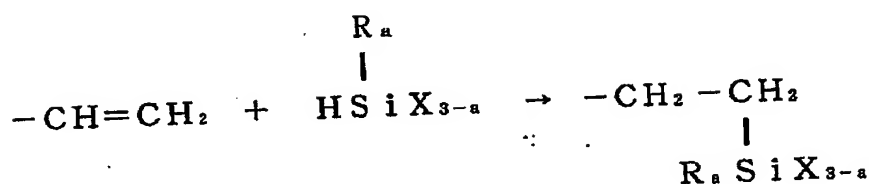
【0058】

【化18】



【0059】

【化19】

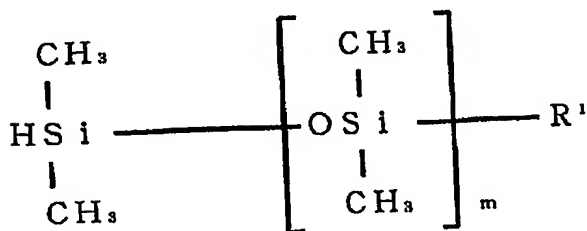


【0060】

なお、上記一般式 [IV] で表わされる加水分解性シリル基含有化合物とともに、下記式で表わされる片末端水素変性シロキサンを付加させて、シロキサンの特徴である耐候性、滑り性、ガス透過性を付与することも可能である。

【0061】

【化20】



【0062】

(式中、 R^1 は、一般式 [IV] における R と同様、非置換または置換の炭素原子数 1~12 の 1 価炭化水素基であり、特にアルキル基であることが好ましい。ま

た、 m は5～200の整数であり、特に10～150の整数が好ましい。）

本発明では、このような構造を有する加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）を用いたことを主たる要因として、硬化速度および耐候性における優れた特性を発揮する。

【0063】

〔1価シラノール系化合物（B）〕

本発明の組成物には、必要に応じて、分子内に1個のシラノール基を有する化合物および（または）水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物（1価シラノール系化合物）（B）が用いられる。

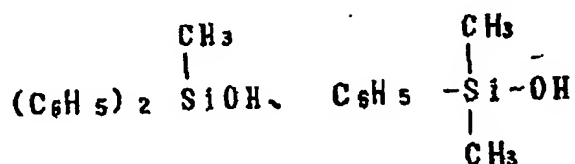
この成分（B）を用いることにより加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）の硬化物のモジュラスを低下させるという効果が期待できる。またこの成分は容易に入手することができ、かつ単に加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）に添加するだけで前記効果が得られるというすぐれた特徴を有している。

【0064】

1価シラノール系化合物のうちの1種である分子中に1個のシラノール基を有する化合物としては、SiOH基を分子中に1個有する化合物である限りとくに制限なく使用しうる。前記化合物の具体例としては、例えば $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ 、

【0065】

【化21】

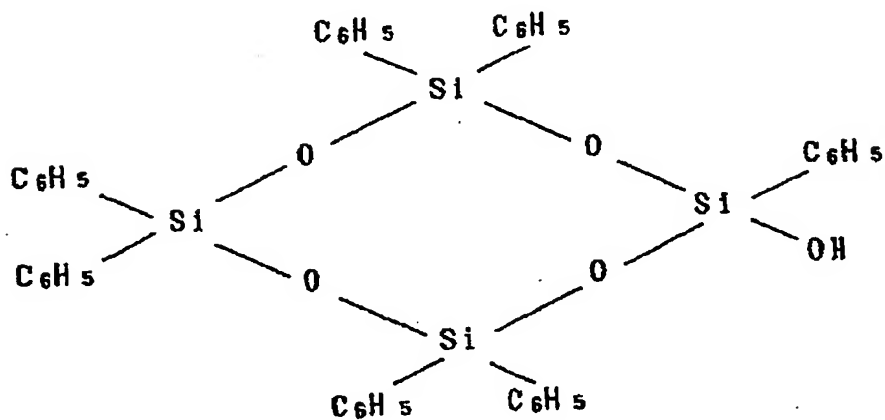
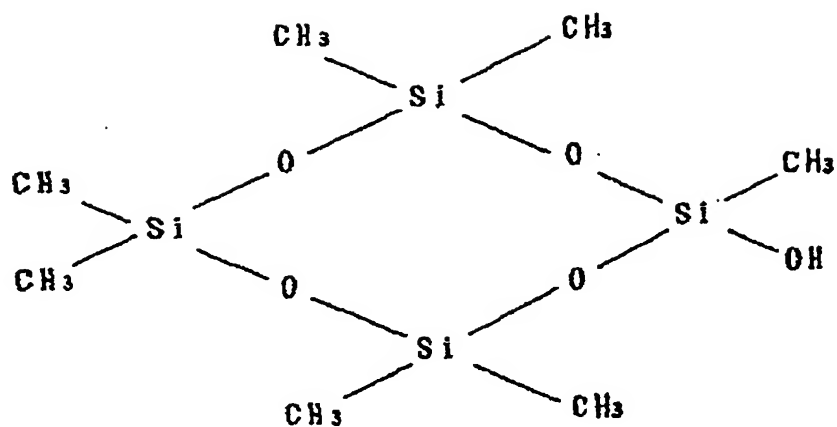


【0066】

のような一般式： $(\text{R}^3)_3\text{SiOH}$ （式中、 R^3 は同種または異種の炭素数1～20の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基）で表わされる化合物、

【0067】

【化22】

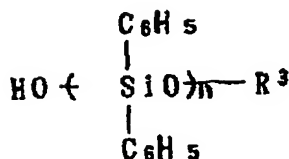
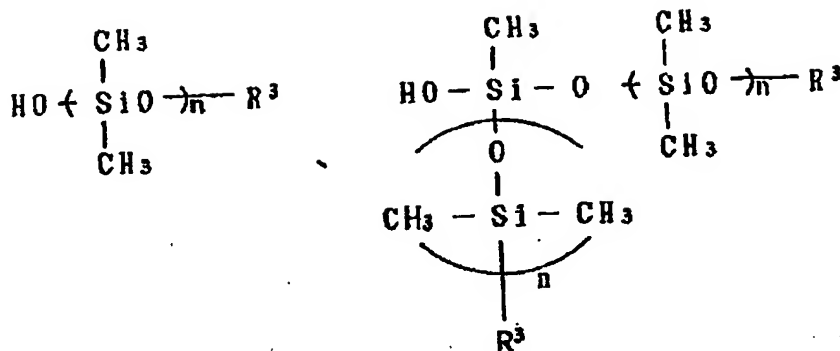


【0068】

のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、

【0069】

【化 23】



【0070】

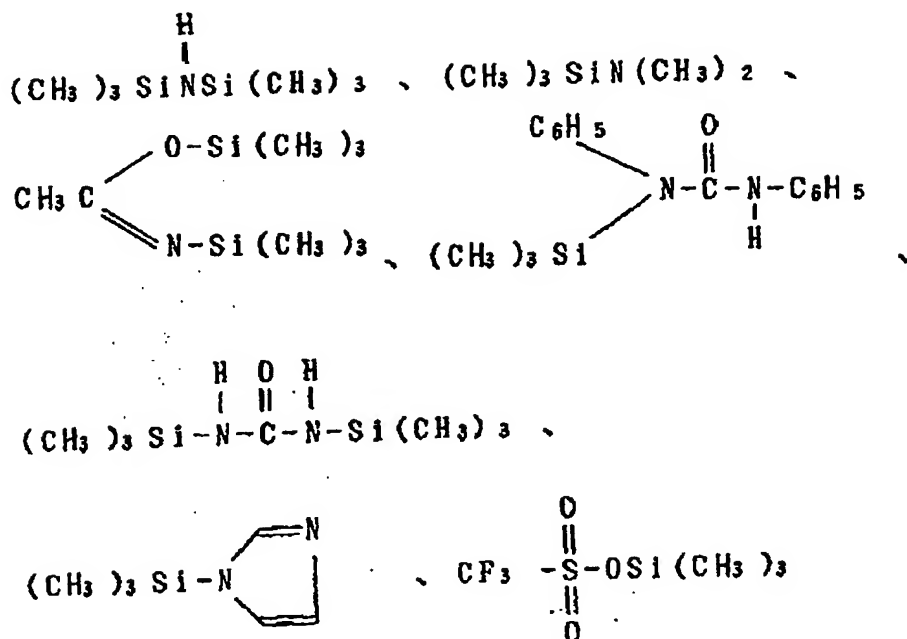
(式中、 R^3 は同種または異種の炭素数1～20の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基、 n は0または1～40の整数)のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物などが挙げられる。これらの化合物のうちでは、 SiOH 基含量の高いものほど同一添加量での効果が大きく、この点からは $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ などが好ましい。また取扱い易さ、空気中での安定性という点からは $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ が好ましい。

【0071】

1価シラノール系化合物のうちの1種である水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物としては、いわゆるシリル化剤として知られている

【0072】

【化24】



【0073】

などが挙げられ、好適に使用されうるが、加水分解生成物のSiOH含量が多いという点からは

【0074】

【化25】



【0075】

が特に好ましい。

これらの化合物が硬化物の引張り物性の改善、すなわち低モジュラス・高伸び化に効果があるのは、これらの化合物が加水分解性シリル基含有のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中の加水分解性シリル基と反応し、キャッピングすることにより該重合体硬化物の架橋点の数が減少し、架橋点間分子量が増大し、結果として低モジュラス・高伸び化が達成される

ためと考えられる。

【0076】

1価シラノール系化合物の添加量は、一般に加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A) 100部に対し、好ましくは0.1~20部、さらに好ましくは0.5~10部であるが、加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)中に含有される加水分解性シリル基に対し、シラノール当量(SiOH)で計算して添加量を決定することもできる。通常は加水分解性シリル基に対して、シラノール基当量で0.1~0.9倍になるようにすればよい。ただし、該化合物により完全にキャップされずに残る加水分解性シリル基の数が、加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)の分子内に少なくとも1個は残るようにするのが好ましい。シラノール基当量で0.9倍をこえて使用することも可能であるが、経済性からみて有利でない。

【0077】

[アミノ基置換シラン系化合物(X)]

本発明の硬化性組成物には、上記した加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)と組み合わせてアミノ基置換シラン系化合物(X)が配合される。アミノ基置換シラン系化合物(X)としては、各種のものを単独であるいは複数組み合わせて用いることが可能であるが、以下に詳述する2官能アミノシラン化合物(C)および3官能アミノシラン化合物(D)を併合して用いることが好ましい。

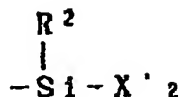
【0078】

[2官能アミノシラン化合物(C)]

本発明に用いる2個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物(以下、2官能アミノシラン化合物(C)という)における加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基の代表例は、一般式:

【0079】

【化26】



【0080】

(式中、 R^2 は炭素数1～40の1価の有機基であり、 X' は加水分解性基を示す)で表される基である。加水分解性基の例としては、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。加水分解性がマイルドであるという点から、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。アミノ基としては $-NH_2$ 基や $-NH_2$ 基の水素原子が他の基で置換した置換アミノ基を用いることができる。このようなアミノ基の代表例は一般式： $-NR_2^4$ (式中、 R^4 は水素原子あるいは炭素数1～30の置換あるいは非置換の炭化水素基で、同じであっても異なってもよい)で表わされる基である。

【0081】

2官能アミノシラン化合物(C)の具体例としては、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OCOCH_3)_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(ON=C(CH_3)(C_2H_5))_2$ 、 $H_2NCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)(OC(CH_3)=CH_2)_2$ などを挙げるができる。

【0082】

2官能アミノシラン化合物(C)の添加量は、加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100部に対して、好ましくは0.1～20部、さらに好ましくは0.5～10部である。また2官能アミノシランの添加量は1価シラノール系化合物に対して多すぎることは好ましくない。1価シラノール系化合物/2官能アミノシランが重量比で1/0.01～1/5であるのが好ましく、1/0.05～1/2であるのがさらに好ましい。

【0083】

[3官能アミノシラン化合物(D)]

本発明に用いる3個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物（以下、3官能アミノシラン化合物という）における加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基の代表例は一般式： $-\text{SiX}_3$ （式中、Xは加水分解性基を示す）で表わされる基である。またアミノ基としては前記と同じものを示すことができる。

3官能アミノシラン化合物（D）の具体例としては、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5))_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3$ などを挙げるができる。

【0084】

3官能アミノシラン化合物（D）の添加量は、加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100部に対して、好ましくは0.01～5部、さらに好ましくは0.05～3部である。また3官能アミノシラン化合物の添加量が多すぎると硬化物のモジュラスが高くなるので、1価シラノール系化合物/3官能アミノシラン化合物が重量比で1/0.01～1/0.75であるのが好ましく、1/0.02～1/0.5であるのがさらに好ましい。

【0085】

【その他の配合物】

本発明の組成物には、必要に応じて、硬化促進剤、可塑剤、充填剤、その他の添加剤などを加えて使用してもよい。

本発明に使用しうる硬化促進剤としては、例えば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物などが挙げられる。

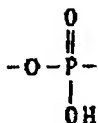
前記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジブチルスズフタレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズメトキシドなどが挙げられる。

【0086】

また前記酸性リン酸エステルとは、

【0087】

【化 27】

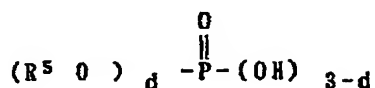


【0088】

部分を含むリン酸エステルのことであり、例えば

【0089】

【化 28】

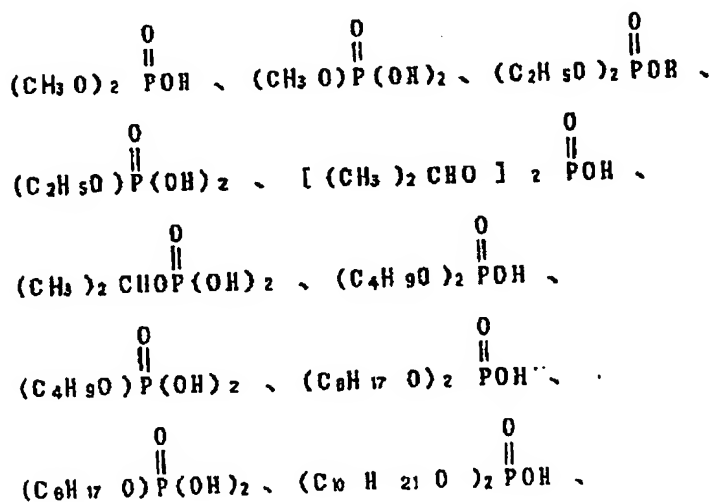


【0090】

(式中、d は 1 または 2、 R^5 は有機基を示す) で示される有機酸性リン酸エステルなど、具体的には

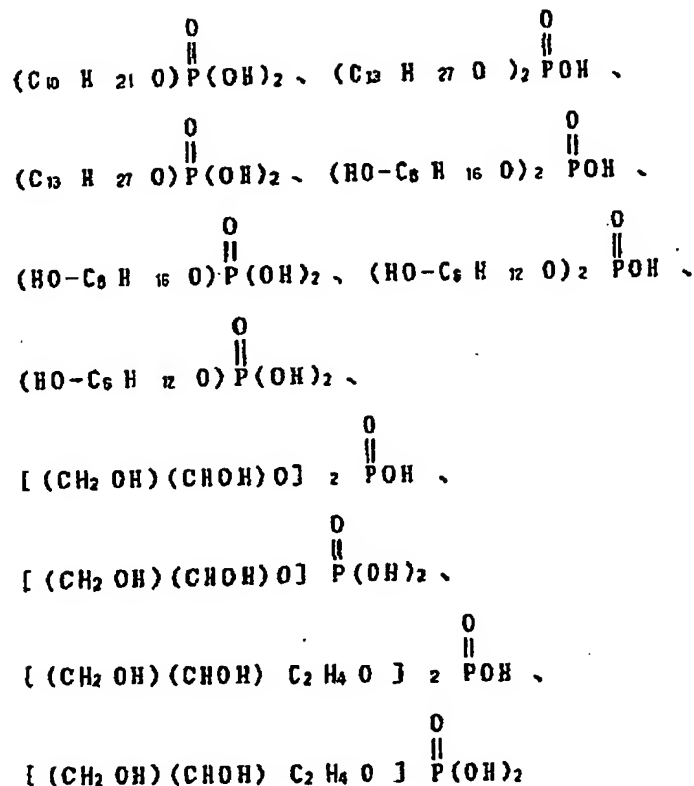
【0091】

【化 29】



【0092】

【化30】



【0093】

などが挙げられる。

さらに前記有機チタネート化合物としては、例えばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルが挙げられる。

硬化促進剤を用いる場合の使用量は、加水分解性シリル基含有のエチレン・α-オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム(A)100部に対し0.1~10部の範囲で用いるのが好ましい。

【0094】

本発明に使用しうる可塑剤としては、ジオクチルフタレートなどの低分子可塑剤、高分子可塑剤あるいは高粘度可塑剤を用いることができる。

可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（

2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエートなどのポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレンジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、ポリブテン、水添ポリブデン、エチレン- α -オレフィンオリゴマー、 α -メチルスチレンオリゴマー、ピフェニル、トリフェニル、トリアリールジメタン、アルキレントリフェニル、液状ポリブタジエン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油などであげることができ、これらは単独または2種以上混合して使用することができる。なおそれら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。

【0095】

これらの中で不飽和基を有さない炭化水素系化合物類（具体的には水添ポリブデン、水添液状ポリブタジエン、パラフィン油、ナフテン油、アタクチックポリプロピレン等）が、本発明組成物に配合される各種成分との相溶性が良好であり、また該組成物の硬化速度への影響が小さく、しかも得られる硬化物の耐候性が良好となり、且つ安価なため、好ましい。

【0096】

これらの可塑剤は、飽和炭化水素系重合体に反応性珪素基を導入する際に、反応温度の調節、反応系の粘度の調節等の目的で溶剤の代りに用いてもよい。

可塑剤を使用する場合、加水分解性シリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム（A）100部に対して1～400部用いるのが好ましく、さらに好ましくは1～150部、より好ましくは10～120部、とくに好ましくは20～100部である。

【0097】

充填剤の具体例としては、例えば木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、珪藻土、白土、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、カーボンブラック、炭酸カ

ルシウム、クレー、カオリン、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、石英粉末、ガラスビーズ、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末等が挙げられる。これら充填剤のうちでは、沈降性シリカ、ヒュームドシリカ、カーボンブラック等のチキソトロピック性を有する充填剤や、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルク等が好ましい。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0098】

老化防止剤としては、通常用いられている公知の老化防止剤、例えば硫黄系老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

硫黄系老化防止剤としては、例えばメルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類やヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。このような硫黄系老化防止剤の具体例としては、メルカプタン類である2-メルカプトベンゾチアゾール、メルカプタンの塩類である2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、スルフィド類である4,4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオービス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオービス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)スルフィド、テレフタロイルジ(2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-3-ヒドロキシベンジル)スルフィド、フェノチアジン、2,2'-チオービス(4-オクチルフェノール)ニッケル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジトリデシルチオジプロピオネート、ジステアリル β , β' -チオジブチレート、ラウリル-ステアリルチオジプロピオネート、2,2-チオ[ジエチル-ビス-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート]、ポリスルフィド類である2-ベンゾチアゾールジスルフィド、ジチオカルボン酸塩類であるチンクジブチルジチオカルバメート、チンクジエチルジチオカルバメート、ニ

ツケルジブチルジチオカルバメート、チンクジー n -ブチルジチオカルバメート、ジブチルアンモニウムジブチルジチオカルバメート、チンクエチルフェニルジチオカルバメート、チンクジメチルジチオカルバメート、チオウレア類である1-ブチル-3-オキシジエチレン-2-チオウレア、ジー α -トリルチオウレア、エチレンチオウレア、チオホスフェイト類であるトリラウリルトリチオホスフェイト等を挙げることができる。このような硫黄系老化防止剤は、他の老化防止剤に比べて本発明の組成物に用いた場合、主鎖の熱による分解劣化を大幅に防止することができ、表面タック（べとつき）の発生等を防止することができる。

【0099】

前記ラジカル禁止剤としては、例えば2,2-メチレンビス（4-メチル-6- t -ブチルフェノール）、テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ t -ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、 N,N' -sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、 N,N' -ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

【0100】

紫外線吸収剤としては、例えば2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ t -ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、ビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン）セバケート等が挙げられる。

このようにして得られる本発明の組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、密封材組成物、型取り用材料、注型ゴム材料、発泡材料などとして有用に使用することができる。

【0101】

例えば建築用シーリング剤として適用する場合、本発明に用いる組成物に炭酸カルシウム、タルク、カオリンなどの無機充填剤を通常10~300部加え、さらに必要に応じて酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料や紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤などの老化防止剤を適当量加えたのち、ニーダーやペイントロールなどで充分均一に混練したものを施工して空気中の湿気にさらすことによって硬

化させ、良好な特性を示すゴム弾性体が得られる。

【0102】

[硬化性組成物およびその用途]

以上詳述したような加水分解性シリル基含有のエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴムを(A)成分とする硬化性組成物を含めて、次のような硬化性組成物、すなわち、

(a) 下記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

【0103】

【化31】



【0104】

[式中、Rは、炭素原子数1～12の1価炭化水素基であり、

Xは、ハイドライド基、ハロゲン基、メルカプト基、アルケニルオキシ基、アルコキシル基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、チオアルコキシ基およびアミノ基から選ばれる加水分解性基であり、

aは0、1または2の整数である。]、および
アミノ基置換シラン系化合物(X)

を含有することを特徴とする硬化性組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木・建築、医療またはレジャーの用途において好適に用いられる硬化性組成物である。

【0105】

この硬化性組成物としては、前記したと同様に、

(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(b) 分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)分子内の加

水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に 1 個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物 (B)、並びに

上記アミノ基置換シラン系化合物 (X) としての

(c) 2 個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (C)、および

(d) 3 個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (D)

からなる組成を有することが望ましい。

【0106】

電気・電子部品の用途としては、具体的には、重電部品、弱電部品、電気・電子機器の回路や基板のシーリング材、ポッティング材、コーティング材もしくは接着材；電線被覆の補修材；電線ジョイント部品の絶縁シール材；OA 機器用ロール；振動吸収剤；またはゲルもしくはコンデンサの封入材などが挙げられる。

上記シーリング材は、たとえば冷蔵庫、冷凍庫、洗濯機、ガスメーター、電子レンジ、スチームアイロン、漏電ブレーカー用のシール材として好適に用いられる。

【0107】

上記ポッティング材は、たとえばトランス高圧回路、プリント基板、可変抵抗部付き高電圧用トランス、電気絶縁部品、半導電部品、導電部品、太陽電池またはテレビ用フライバックトランスをポッティングするために好適に用いられる。

上記コーティング材は、たとえば高電圧用厚膜抵抗器もしくはハイブリッド IC 等の各種回路素子；HIC、電気絶縁部品；半導電部品；導電部品；モジュール；印刷回路；セラミック基板；ダイオード、トランジスタもしくはボンディングワイヤー等のバッファ材；半導電体素子；または光通信用オプティカルファイバーをコーティングするために好適に用いられる。

【0108】

上記接着剤は、たとえばブラウン管ウェッジ、ネック、電気絶縁部品、半導電部品または導電部品を接着するために好適に用いられる。

上記輸送機の用途としては、自動車、船舶、航空機または鉄道車輛の用途があ

る。

自動車の用途としては、たとえば自動車エンジンのガスケット、電装部品もしくはオイルフィルターのシーリング材；イグナイタHICもしくは自動車用ハイブリッドICのポッティング材；自動車ボディ、自動車用窓ガラス、エンジンコントロール基板のコーティング材；またはオイルパンもしくはタイミングベルトカバー等のガスケット、モール、ヘッドランプレンズ、サンルーフシール、ミラー用の接着剤などが挙げられる。

【0109】

船舶の用途としては、たとえば配線接続分岐箱、電気系統部品もしくは電線用のシーリング材；電線もしくはガラス用の接着剤などが挙げられる。

上記の土木建築の用途としては、たとえば商業用ビルのガラススクリーン工法の付き合わせ目地、サッシとの間のガラス周り目地、トイレ、洗面所もしくはショーケース等における内装目地、バスタブ周り目地、プレハブ住宅用の外壁伸縮目地、サイジングボード用目地に使用される建材用シーラント；複層ガラス用シーリング材；道路の補修に用いられる土木用シーラント；金属、ガラス、石材、スレート、コンクリートもしくは瓦用の塗料・接着剤；または粘着シート、防水シートもしくは防振シートなどが挙げられる。

【0110】

上記の医療の用途としては、たとえば医薬用ゴム栓、シリンジガスケット、減圧血管用ゴム栓などが挙げられる。

上記のレジャーの用途としては、たとえばスイミングキャップ、ダイビングマスク、耳栓等のスイミング部材；スポーツシューズ、野球グローブ等のゲル緩衝部材などが挙げられる。

【0111】

さらに本発明に係る組成物は、電気・電子部品、輸送機、土木建築、レジャー等の用途において、シーリング材（シール材）、ポッティング材、コーティング材、接着剤として好適に用いることができる。

すなわち、本発明は、（a）上記一般式[III]で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および前記

アミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材である。

【0112】

また、本発明は、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および前記アミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするポッティング材である。

本発明はさらに、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および前記アミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とするコーティング材である。

【0113】

本発明はさらに、(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、および前記アミノ基置換シラン系化合物 (X) を含有する硬化性組成物からなることを特徴とする接着剤である。

前記したと同様に、これらのシーリング材、ポッティング材、コーティング材および接着剤においても、

(a) 上記一般式 [III] で表される加水分解性シリル基を含有する、主鎖に実質的に不飽和二重結合を含まない有機重合体、

(b) 分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)分子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物 (B)、並びに

上記アミノ基置換シラン系化合物 (X) としての

(c) 2個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (C)、および

(d) 3個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (D)

からなる組成を有することが望ましい。

【 0 1 1 4 】

【発明の効果】

本発明の組成物は、硬化速度が速く、硬化物のモジュラスを低いままに保ち、
接着強度および耐候接着性をともに大幅に改善することができる。

【 0 1 1 5 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら
限定されるものではない。

なお実施例、比較例で用いた共重合体ゴムの組成、ヨウ素価、極限粘度 $[\eta]$ 、
分子量分布 (M_w/M_n)、有効網目鎖密度 (ν) は、次のような方法で測定
ないし求めた。

(1) 共重合体ゴムの組成

共重合体ゴムの組成は ^{13}C -NMR法で測定した。

(2) 共重合体ゴムのヨウ素価

共重合体ゴムのヨウ素価は、滴定法により求めた。

(3) 極限粘度 $[\eta]$

共重合体ゴムの極限粘度 $[\eta]$ は、135℃デカリン中で測定した。

(4) 分子量分布 (M_w/M_n)

共重合体ゴムの分子量分布は、GPCにより求めた重量平均分子量 (M_w) と
数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で表わした。GPCには、カラムに
東ソー (株) 製のGMH-HT、GMH-HTLを用い、溶媒にはオルソジクロ
ロベンゼンを用いた。

【 0 1 1 6 】

【製造例】

[シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重
合体ゴム (A-1) の製造]

攪拌羽根を備えた実質内容積100リットルのステンレス製重合器 (攪拌回転
数=250rpm) を用いて、連続的にエチレンとプロピレンと5-ビニル-2-ノ
ルボルネンとの三元共重合を行なった。重合器側部より液相へ毎時ヘキサンを6

0リットル、エチレンを2.5kg、プロピレンを4.0kg、5-ビニル-2-ノルボルネンを380gの速度で、また、水素を700リットル、触媒としてVO(OEt)₂Clを45ミリモル、Al(Et)_{1.5}Cl_{1.5}を315ミリモルの速度で連続的に供給した。

【0117】

以上に述べたような条件で共重合反応を行なうと、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1)が均一な溶液状態で得られた。

その後、重合器下部から連続的に抜き出した重合溶液中に少量のメタノールを添加して重合反応を停止させ、スチームストリッピング処理にて重合体を溶媒から分離したのち、55℃で48時間真空乾燥を行なった。

【0118】

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1)は、エチレン含量が68モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.2dl/gであり、ヨウ素価(IV)が10(g/100g)であり、Mw/Mnが1.5であった。

上記のようにして得られたエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A₀-1)100重量部に、2%塩化白金酸のトルエン溶液0.3重量部を加え、メチルジメトキシシラン1.5重量部を仕込み、120℃で2時間反応させた。反応後、過剰のメチルジメトキシシランと溶剤(トルエン)を留去したところ、ジメトキシメチルシリル基(-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂)を含有するエチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)101.5重量部が得られた。

【0119】

【実施例1～8および参考例1】

製造例で得られたシリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム(A-1)100gに、充填剤として炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名CCR)120g、二酸化チタン(石原産業(株)製、商品名R820)20g、硬化促進剤としてジブチルスズジアセチルアセトナート(日東化成(

株) 製、商品名 U-220) 2g、可塑剤としてパラフィン系オイル (ダイアナプロセスオイル PW-380、出光興産 (株) 製) (実施例 1~8、および参考例 1) 50g、1 価シラノール系化合物として表 1 に記載のもの 2g ならびに 3 官能アミノシラン化合物および 2 官能アミノシラン化合物として、それぞれ N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) および N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$) を表 1 に示す量加え、3 本ペイントロールにて充分混練混合したのち、JIS A 5758 に準じて H 型試験体を作製し、引張特性、接着強度および接着強度の光照射時の耐候性 (耐候接着性) を調べた。さらに、硬化速度および耐候性 (オゾン劣化試験) についても調べた。得られた結果を表 1 に示す。試験法などは次の通りである。

(引張特性)

JIS A 5758 に準じて H 型試験体 (被着体、陽極酸化アルミニウム) を作製し、23℃、60% 湿度で 14 日間養生したのち、さらに 30℃ で 14 日間養生し、30mm/分の速度で引張試験を行なった。

(接着強度)

上記の引張試験によって破断した試験体の破断状態を観察した。

硬化物自身が破断した場合 (凝集破断、CF)、被着体との接着強度が大きく、被着体と硬化物との接着面で剥離が生じた場合 (接着破壊、AF)、接着強度が小さいことを示す。

(耐候接着性)

JIS A 5758 に準じて H 型試験体 (被着体ガラス) を作製し、サンシャイン ウエザオメーター (スガ試験機 (株) 製、WEL-3-HC 型) で 480 時間照射による促進曝露後、オートグラフ ((株) 島津製作所製、IS-5000 型) による引張試験により行なった。

(硬化速度試験)

硬化性組成物をモールド (20×80×5 mm) に満たし、23℃、相対湿度 50% の条件で、24 時間養生した。

【0120】

次いで、上記のようにして得られた硬化物を剥がし、硬化した部分の厚みを、スプリング力の弱いダイヤルゲージで0.1mm単位まで測定した。この測定した厚みが1mm超である場合は○、0.5～1mmである場合は△、0.5mm未満である場合は×で、硬化速度の評価を表した。

(耐候性試験)

JIS B-7753に従って、以下の条件により促進耐候性試験を行なった。

サンシャイン・カーボンアーク・ウェザロメーター

照射・降雨サイクル 120分照射／18分降雨

ブラックパネル温度 63℃±2℃、

槽内温度：40℃±2℃

照射時間：500時間

この試験の後、肉眼でクラックおよび溶融部分が全く認められないものを◎、クラックまたは溶融部分が極く僅かに認められるものを○、クラックまたは溶融部分がかなり存在すると認められるものを△、クラックまたは溶融部分が非常に多く存在すると認められるものを×として、耐候性の評価を表した。

【0121】

【表1】

	1価シラノール系化合物	3官能アミノシラン	引張特性			アルミに対する接着力	耐候接着性			硬化速度	耐候性
		2官能アミノシラン	M ₁₅₀ (kg/c m ²)	T ₈ (kg/c m ²)	E ₈ (%)		T ₈ (kg/ cm ²)	E ₈ (%)	接 着 状 態		
実1	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$	0.5/3.0	2.0	8.9	550	CF	8.7	530	CF	○	◎
実2	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	1.0/3.0	2.4	8.5	530	CF	8.3	510	CF	○	◎
実3	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	0.5/3.0	2.6	8.4	560	CF	8.2	530	CF	○	◎
実4	—	0.5/3.0	3.9	8.6	520	CF	8.2	500	CF	△	○
実5	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	3.0/0	5.8	9.4	320	CF	8.9	290	CF	○	○
実6	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0/3.0	2.8	8.2	450	CF	7.9	400	AF	○	○
参1	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0/0	4.9	—	—	AF	—	—	AF	○	○
実7	—	0/3.0	5.1	—	—	AF	—	—	AF	△	○
実8	—	3.0/0	6.2	—	—	AF	—	—	AF	△	○

表中「—」を記した部位は、材料が界面から剥離したため硬化物自体の物性測定が不可だったものを意味する。

【0122】

実施例1～8および参考例1を総合評価した結果を表2に示す。表中の○は良好な特性、×は好ましくない特性、△はその中間の特性を示す。

【0123】

【表2】

	1価シラノール系化合物	3官能アミノシラン 2官能アミノシラン	モジュラス	接着強度	耐候接着性	硬化速度	耐候性
実施例1	あり	0.5/3.0	○	○	○	○	○
実施例2	あり	1.0/3.0	○	○	○	○	○
実施例3	あり	0.5/3.0	○	○	○	○	○
実施例4	なし	0.5/3.0	△	○	○	△	△
実施例5	あり	3.0/0	×	○	○	△	△
参考例1	あり	0/3.0	○	○	×	△	△
実施例6	あり	0/0	×	×	×	△	△
実施例7	なし	0/3.0	×	×	×	△	△
実施例8	なし	3.0/0	×	×	×	△	△

【0124】

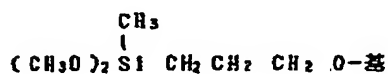
【比較製造例】

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量約8000のポリオキシプロピレン系重合体800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の8.9gをイソプロピルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン160mlに溶解させた溶液) 0.34mlを加えたのち80℃で6時間反応させた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法により反応性ケイ素基の定量をしたところ、分子末端に

【0 1 2 5】

【化 3 2】



【0 1 2 6】

を1分子当たり約1.7個有するポリオキシプロピレン系重合体 (CA-1) が得られた。

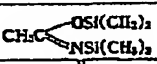

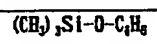
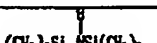
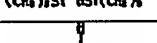
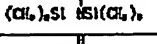
【0 1 2 7】

【参考例 2～10】

シリル基含有エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネンランダム共重合体ゴム (A-1) に代えて、比較製造例で合成した重合体 (CA-1) を用い、また可塑剤としてパラフィン系オイル (ダイアナプロセスオイル PW-380、出光興産 (株) 製) に代えて、末端アリルエーテル型の $M_n=5200$ 、 $M_w/M_n=1.6$ であるオキシプロピレン重合体 (参考例 2～3、5～10) あるいは大八化学 (株) 製の (2-エチルヘキシル) フタレート (参考例 4) た以外は、実施例 1～8 および参考例 1 と同様にして硬化性組成物を調製し、その特性を評価した。得られた結果を表 3 に示す。

【0 1 2 8】

【表3】

	1価シラノール系化合物	3官能	H型引張特性			アル耐候接着性				硬化速度	耐候性
		アミノシラン (g)	M ₁₅₀ (kg/c m ²)	T _g (kg/c m ²)	E _g (%)	アルミに 対する接 着強度	T _g (kg/c m ²)	E _g (%)	接着 状態		
参2		0.1 2.0	2.9	8.3	460	CF	8.0	420	CF	○	△~×
参3		0.5 2.0	2.9	7.9	420	CF	7.7	400	CF	○	△~×
参4		0.5 2.0	2.8	7.8	440	CF	7.2	380	CF	○	△~×
参5	—	0.5 2.0	3.9	8.2	460	CF	8.1	440	CF	△	×
参6		2.0 0	5.3	9.1	330	CF	8.9	300	CF	○	×
参7		0 2.0	2.8	8.1	440	CF	(1.9)	(120)	AF	○	×
参8		0 0	—	(2.0)	(90)	AF	(0.9)	(60)	AF	○	×
参9	—	0 2.0	4.7	9.2	400	CF	(1.5)	(110)	AF	△	×
参10	—	2.0 0	5.8	9.6	320	CF	8.1	290	CF	△	×

表中で、数値を括弧で囲ったものは、接着界面ではがれているので硬化物自体の引張物性でないことを示す。

【0129】

参考例2~10を総合評価した結果を表4に示す。表中の○は良好な特性、×は好ましくない特性、△はその中間の特性を示す。

【0130】

【表4】

	1価シラノール系化合物	3官能アミノシラン 2官能アミノシラン	モジュラス	接着強度	耐候接着性	硬化速度	耐候性
参考例2	あり	0.1/2.0	○	○	○	×	×
参考例3	あり	0.5/2.0	○	○	○	×	×
参考例4	あり	0.5/2.0	○	○	○	×	×
参考例5	なし	0.5/2.0	×	○	○	×	×
参考例6	あり	2.0/0	×	○	○	×	×
参考例7	あり	0/2.0	○	○	×	×	×
参考例8	あり	0/0	—	×	×	×	×
参考例9	なし	0/2.0	×	○	×	×	×
参考例10	なし	2.0/0	×	○	○	×	×

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化速度が早くかつ、耐候性に優れた硬化物を与える、接着剤やシーリング材等として好適に用いられ得る硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 非共役ポリエンである末端ビニル基含有ノルボルネン化合物から導かれる構成単位を有し、かつ分子中に加水分解性シリル基を含有するシリル基含有エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンランダム共重合体ゴム (A)、(b) 分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)分子内の加水分解性ケイ素基と水分とが反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物 (B)、(c) 2個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (C) および、(d) 3個の加水分解性基が結合しているケイ素を含有する基とアミノ基を有する化合物 (D) を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【選択図】 なし

特2000-224076

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏名

三井化学株式会社